

PCT/JP03/17095

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

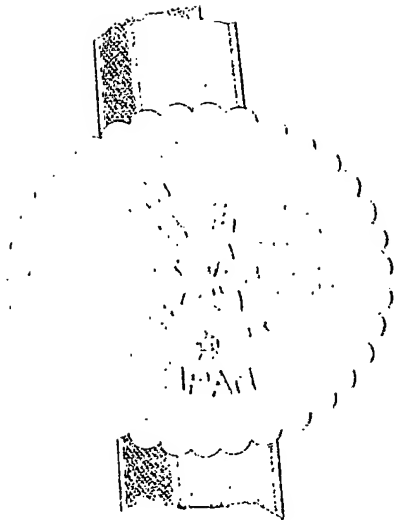
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-011518
[ST. 10/C]: [JP2003-011518]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所
大電株式会社

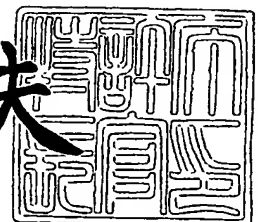
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016418

【書類名】 特許願
【整理番号】 337Q02043
【提出日】 平成15年 1月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09K 11/08

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人
産業技術総合研究所 九州センター内

【氏名】 徐 超男

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人
産業技術総合研究所 九州センター内

【氏名】 西久保 桂子

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県三養基郡上峰町 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内

【氏名】 張 書秀

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県三養基郡上峰町 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内

【氏名】 尾畠 道夫

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県三養基郡上峰町 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内

【氏名】 丹野 裕明

【特許出願人】

【持分】 050/100

【識別番号】 301021533

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【特許出願人】

【持分】 050/100

【識別番号】 000207089

【氏名又は名称】 大電株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 10,500円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 50 / 100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高輝度発光体の製造方法および高輝度発光体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミン酸を含む母体物質と、希土類金属イオンおよび／または遷移金属イオンからなる発光中心とから構成される高輝度発光体の製造方法において、

アルミン酸の原料であるアルミニウムアルコラートと、発光中心の原料である希土類金属および／または遷移金属の金属化合物とを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、

上記酸性溶液を酸化条件下、900℃～1100℃に加熱して仮焼成を行う工程と、

上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉碎し、還元条件下、上記仮焼成の加熱温度よりも高い温度に加熱して本焼成を行う工程とを含むことを特徴とする高輝度発光体の製造方法。

【請求項 2】

上記酸性溶液の pH は、1 以上 7 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 3】

上記本焼成の焼成温度は、1400℃以上1600℃以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 4】

上記金属化合物は、硝酸塩であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 5】

上記発光中心は、Eu、Pm、Pr、Yb、Ce、Nd、Tb、Gd、およびErから選択される1種以上の金属を含んでいることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 6】

上記高輝度発光体は、BaMgAl₁₀O₁₇:Euで示されるBAM系発光体で

あることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 7】

上記水系溶媒の溶液に、フラックス剤または増粘剤が添加されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 8】

上記フラックス剤として、 NH_4BF_4 が添加されることを特徴とする請求項 7 に記載の高輝度発光体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の高輝度発光体の製造方法によって得られた高輝度発光体。

【請求項 10】

真空紫外線によって励起されるものであることを特徴とする請求項 7 に記載の高輝度発光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高輝度発光体の製造方法および高輝度発光体に関し、より詳細には、真空紫外線を照射することにより発光し、プラズマディスプレイパネル（PDP）の蛍光体層として好適に利用することのできる高輝度真空紫外線励起発光体の製造方法および高輝度真空紫外線励起発光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

情報化産業時代の到来と共に、平面薄型の大型フラットディスプレイの需要が高まり、プラズマディスプレイパネル（Plasma Display Panel；PDP）が注目されている。PDPは、例えば、壁掛けテレビや、マルチメディアディスプレイなどとして、デジタルデータの画像表示に特に適している。

【0003】

このため、PDPに関する研究は、世界中で精力的に行われている。日本では世界に先行してPDP開発が行われ、PDPの世界シェアの8割以上を日本が占めている。PDPの生産量は、2001年度では20万台に達しており、2002年度には40万台に達し、2005年度には600万台の市場規模となることが予測されている。

【0004】

一般に、PDPは、2枚のガラス基板が互いに平行かつ対向して配設されており、2枚のガラス基板の間には、隔壁により区切られNeやXeなどの希ガスが封入された放電空間が多数配設されている。2枚のガラス基板のうちPDPの観察者側のガラス板が前面板でありもう一方のガラス板が背面板であるが、前面板の背面板側に電極が形成され、これを覆って誘電体層が形成されており、さらにその上に保護膜(MgO層)が形成されている。背面板となるガラス基板の前面板側には前面板に形成された電極と交差するようにアドレス電極が形成されており、さらに背面板上(セルの底面に該当する。)と隔壁の壁面を覆うようにして蛍光体層が設けられている。電極間に交流電圧を印加し、放電により生じる真空紫外線により蛍光体を発光させ、前面板を透過する可視光を観察者が視認するようになっている。

【0005】

従来、PDPの蛍光体層に用いられる発光体は、例えば、固相反応法によって製造されている。具体的には、固相反応法は、所定の組成を生成するための各原料を粉末状で混合し、1600℃以上の高温で焼成して、各原料間で固相反応を行うことにより、目的とする発光体を製造する方法である。

【0006】

固相反応法においては、反応を促進するために、高温で焼成する時に液相となるようなフラックス剤、例えば、フッ化アルミニウム、ホウ酸、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウムなどが添加される。

【0007】

しかしながら、一般に、固相反応法によって製造される発光体の粒子は、粗大化する傾向があり、発光体の微粒子を製造することが困難であるという問題点を

有している。

【0008】

そこで、この問題点を解決するために、発光体の各原料を有機溶媒中で反応させることによって、発光体の微粒子が製造されている。しかしながら、この方法によって得られた発光体は、結晶性が低いため、十分な発光輝度が得られないという問題点を有している。

【0009】

そこで、固相反応法や有機溶媒中での反応における問題点を解決するために、高輝度発光体の製造方法が開示されている（特許文献1）。具体的には、トリイソプロポキシアルミニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸ユーロピウム、およびホウ酸の水溶液に、アンモニア水を添加してアルカリ性としてゲル溶液を調整し、次に、このゲル溶液にジメチルホルムアミドを加えて混合した後、150℃で乾燥する。続いて、この乾燥物を酸化雰囲気中700℃で仮焼成し、得られた仮焼成物を粉砕した後、5体積%水素含有アルゴン中、1300℃で本焼成を行う。このようにして、不純物相を全く含まない平均粒子径1.5 μm の SrAl_2O_4 を製造している。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-220587号公報（公開日2002年8月9日）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、PDPは、CRTに比べ発光効率が低く、消費電力が大きい。このため、PDPは高輝度と低消費電力化のための高い発光効率が要求される。

【0012】

したがって、PDPの発光輝度を高くするために、真空紫外線による励起において真空紫外線励起発光体の発光効率を向上することが求められる。

【0013】

PDPでは、真空紫外線励起発光体は、発光体塗布膜を形成した蛍光体層として適用される。具体的には、真空紫外線励起発光体にバインダー樹脂を加えて塗

料化し、基板に均一に塗布した後、空气中で熱処理してバインダーを熱分解することにより蛍光体層を形成する。

【0014】

一般に、蛍光体層の発光強度は、真空紫外線励起発光体の発光強度よりも低くなることが知られている。この原因の1つは、蛍光体層を形成する際の熱処理時に、真空紫外線励起発光体の発光中心が酸化するためである。例えば、PDPの青色蛍光体として唯一実用化されているBAMでは、付活剤の Eu^{2+} が Eu^{3+} に酸化するためである。このような現象は、「熱劣化」または「ベーキング劣化」と称される。

【0015】

また、PDPは、蛍光体層に、継続的にXeガス放電プラズマによる真空紫外線(VUV)を照射することによって、真空紫外線励起発光体の発光を利用している。しかし、蛍光体層の発光強度は、真空紫外線照射により経時的に減少する。この現象は「VUV劣化」と称される。

【0016】

したがって、高輝度発光体を、真空紫外線励起発光体として用いた場合でも、その熱劣化およびVUV劣化が大きければ、PDPの蛍光体層として使用できないことになる。

【0017】

発光体の発光効率を向上させるためには、発光体の粒子径を小さくすることと、発光体の結晶構造の向上とを同時に行うことが必要となる。従来の真空紫外線励起発光体微粒子は、不純物相を含んでいるため純度が低い。このため、安定な結晶構造を形成することができない。その結果、熱や真空紫外線に対して不安定になり、熱劣化やVUV劣化の原因となっていると予想される。

【0018】

PDPにおいて、熱劣化やVUV劣化が特に大きいのは、ユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (以下「BAM」と称する))である。BAMは、PDPの青色蛍光体層として、唯一実用化されているが、熱劣化およびVUV劣化が大きいために、その改善が求められている。

【0019】

前述のように、特許文献1には高輝度発光体の製造方法が開示されているが、BAMを製造した例は記載されていない。また、この方法に従い、アルカリ性条件下BAMを製造すると、BAMの純相を得るために1600℃以上の高温での焼成温度が必要となる。その結果、高温のためにBAMの熱劣化が生じ、発光強度が低くなるという問題点を有している。

そこで、本願発明は、上記従来課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、高輝度発光体の結晶性を向上することにより、しかも熱劣化やVUV劣化を低減し、例えば、PDPなどの蛍光体層として好適に利用することのできる高輝度発光体の製造方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、高輝度発光体の結晶性の向上について、鋭意に検討した。その結果、高輝度発光体を製造する原料として、アルミニウムアルコラートと、その他の金属化合物とを含む溶液を酸性溶液とした後、当該酸性溶液を仮焼成し、続いて、本焼成することにより結晶性の改善された高輝度発光体の球状粒子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0021】

すなわち、本発明の高輝度発光体の製造方法は、上記の課題を解決するために、アルミン酸を含む母体物質と、希土類金属イオンおよび／または遷移金属イオンからなる発光中心とから構成される高輝度発光体の製造方法において、アルミン酸の原料であるアルミニウムアルコラートと、発光中心の原料である希土類金属および／または遷移金属の金属化合物とを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、上記酸性溶液を酸化条件下、900℃～1100℃に加熱して仮焼成を行う工程と、上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉碎し、還元条件下、上記仮焼成の加熱温度よりも高い温度に加熱して本焼成を行う工程とを含むことを特徴としている。

【0022】

上記の構成によれば、アルミン酸および発光中心の原料を含む水系溶媒の溶液を酸性にすることにより、溶液が、膠質化、すなわち、ゾルゲル化する。続いて、この溶液を仮焼成することにより、水系溶媒は除去され、略球状粒子の発光体を得られる。さらに、仮焼成によって得られた略球状粒子を、仮焼成温度よりも高い温度で本焼成することにより、粒子径を維持したまま、発光体の結晶性を向上することができる。このようにして、高輝度発光体を製造することができる。

【0023】

また、上記の構成によって得られた高輝度発光体は、結晶性が向上しているので、例えば、熱や紫外線に対しても安定となる。このため、熱劣化およびVUV劣化が低減された高輝度発光体を提供することができる。

【0024】

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記酸性溶液のpHは、1以上7以下であることが好ましい。

【0025】

これにより、本焼成を、従来の焼成温度である1600℃よりも低い温度で行うことができる。すなわち、本発明によれば、高温で劣化するおそれのある高輝度発光体も製造することができる。

【0026】

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記本焼成の焼成温度は、1400℃以上1600℃以下であることが好ましい。

【0027】

これにより、従来よりも焼成温度の低い1400℃程度で焼成することにより、高輝度発光体を製造することができる。

【0028】

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記金属化合物は、硝酸塩であることが好ましい。

【0029】

これにより、仮焼成を還元条件下で行うことができる。したがって、酸化により劣化しやすい高輝度発光体であっても、劣化を低減して製造することができる。

【0030】

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記発光中心は、Eu、Pm、Pr、Yb、Ce、Nd、Tb、Gd、およびErから選択される1種以上の金属を含んでいることが好ましい。

【0031】

これらの金属は、例えば、PDPなどの表示装置に用いられる発光体の発光中心として使用される。したがって、上記の構成によれば、汎用性の高い高輝度発光体を製造することができる。

【0032】

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記高輝度発光体は、BaMgAl₁₀O₁₇:Euで示されるBAM系発光体であることが好ましい。換言すれば、上記紫外線励起発光体の母体物質はBaMgAl₁₀O₁₇であり、発光中心イオンはEu²⁺であるBaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM)であることが好ましい。

【0033】

BAM系発光体は、PDPの青色蛍光体として唯一実用化されている。しかし、熱劣化およびVUV劣化が大きいことが問題となっている。

【0034】

上記の構成によれば、発光体の結晶性が向上しており、熱劣化およびVUV劣化が低減されたBAM系発光体を提供することができる。

【0035】

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記水系溶媒の溶液にフラックス剤または増粘剤が添加されることが好ましい。例えば、フラックス剤として、フッ化アルミニウム、フッ素化ホウ素アンモニウム(NH₄BF₄)、ホウ酸などを、増粘剤として、PVAなどを添加することが好ましい。

【0036】

上記フラックス剤としては、NH₄BF₄を添加することがより好ましい。これにより、得られた高輝度発光体の結晶性がさらに向上する。

【0037】

フラックス剤は、高温での液相形成を促進すると共に、反応触媒の役割も果たす。また、増粘剤は、発光体微粒子の結晶化を促進する役割を果たす。

【0038】

したがって、フラックス剤や増粘剤を添加することにより、高輝度発光体の結晶性を、さらに向上できる。その結果、熱劣化やVUV劣化の影響を低減した高輝度発光体を製造できる。製造した高輝度発光体は、例えば、PDPの蛍光層に適用することができるので、一層高輝度のプラズマディスプレイパネルを製造できる。

【0039】

本発明の高輝度発光体は、上記の課題を解決するために、本発明の高輝度発光体の製造方法によって得られた高輝度発光体であることを特徴としている。

【0040】

上記の構成によれば、高輝度発光体の結晶性が向上しているので、熱劣化およびVUV劣化が低減された高輝度発光体を提供することができる。

【0041】

本発明の高輝度発光体は、真空紫外線によって励起されるものであることが好ましい。

【0042】

これにより、高輝度発光体を、特にPDPの蛍光体層に適した真空紫外線励起発光体として提供することができる。

【0043】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について、説明すれば以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0044】

本発明の高輝度発光体の製造方法は、結晶性が向上した高輝度発光体の微粒子を製造するものである。

【0045】

まず最初に、本発明の製造方法によって製造される高輝度発光体について説明

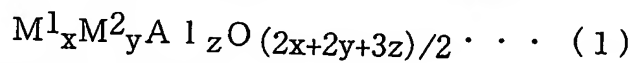
する。本発明の製造方法によって製造される高輝度発光体は、アルミン酸 (Al_2O_3) を少なくとも含む母体物質と、発光中心とから構成されるアルミン酸塩系発光体である。

【0046】

上記母体物質としては、アルミン酸の他にさらにアルミニウム以外の金属酸化物を含んでいてもよい。例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、および希土類金属の酸化物が、さらに含まれていてもよい。

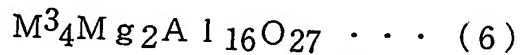
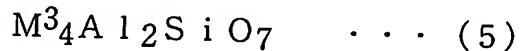
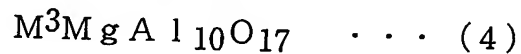
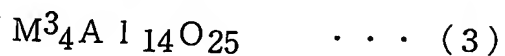
【0047】

具体的には、この母体物質としては、一般式 (1)



(式中の M^1 および M^2 は、Ca、Mg、Ba、Sr のようなアルカリ土類金属、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu のような希土類金属、Sb、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、W のような遷移金属、また、 M^1 および M^2 の一部は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr のようなアルカリ金属、および Si、Al、In、Ga、Ge の中から選ばれた少なくとも 1 種類の金属で置換できるもので、x、y および z は、整数である。)

で表されるアルミン酸や、一般式 (2) ~ (6)



(式中の M^3 は、Ca、Ba、Sr および Mg の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属である)

で表される化合物や、SrO、MgO、ZrO₂、TiO₂、Y₃Al₅O₁₂、ZnO、LiAlO₂、CeMgAl₁₁O₁₉ などの金属酸化物が含まれていてもよい。

【0048】

一方、発光中心（付活剤ともいわれる）は、少なくとも1種類の希土類金属または遷移金属から形成される。具体的には、付活剤としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、などの希土類金属、好ましくはEu、Tm、Nd、Gd、Tbや、Sb、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、W、などの遷移金属、好ましくはMn、Fe、Cuが用いられる。

【0049】

この発光中心の種類によって、高輝度発光体が発光する色の種類が変化する。例えば、PDPでは、Eu²⁺を発光中心とするEu²⁺付活青色発光体、Mn²⁺やTb³⁺を発光中心とするMn²⁺付活緑色発光体やTb³⁺付活緑色発光体、Eu³⁺を発光中心とするEu³⁺付活赤色発光体などが使用されている。

【0050】

次に、本発明の高輝度発光体の製造方法について説明する。本製造方法は、前述したアルミン酸系発光体を製造するものであり、高輝度発光体の原料となる金属化合物を含む溶液を酸性溶液とした後、焼成することにより高輝度発光体を製造するものである。具体的には、以下（a）～（c）の工程を含んでいる。

【0051】

すなわち、

（a）アルミニウムアルコラートと、発光中心の中心イオンとなる希土類金属イオンおよび／または遷移金属イオンとを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、

（b）上記酸性溶液を酸化雰囲気下で仮焼成する工程と、

（c）上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉碎し、還元雰囲気下で本焼成する工程とを含んでいる。

【0052】

工程（a）では、まず、後続する焼成する工程によって金属酸化物となる金属化合物を原料として、水系溶媒の溶液とする。これにより、高輝度発光体を構成する金属イオン溶液が形成される。

【0053】

具体的には、母体物質として含まれるアルミン酸の原料として、アルミニウムアルコラートが使用される。例えば、モノメトキシジエトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、モノプロポキシジエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、などを挙げるができるが、特に限定されるものではない。

【0054】

なお、アルコラート以外にも、焼成により、アルミン酸が得られる化合物を使用してもよい。例えば、アルミニウムの酸化物、ハロゲン化物（例えば塩化物）、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機物の塩や、酢酸塩、リンゴ酸塩、クエン酸塩などの有機化合物を使用してもよい。

【0055】

一方、アルミン酸以外の金属酸化物を母体物質に含む場合は、その原料として、上記金属（アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属）の化合物が使用される。例えば、対応する金属の酸化物、ハロゲン化物（例えば塩化物）、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機物の塩や、酢酸塩、リンゴ酸塩アルコラートなどの有機化合物の塩などを挙げるができるが、特に限定されるものではない。

【0056】

また、発光中心の原料としては、対応する希土類金属または遷移金属の酸化物、ハロゲン化物（例えば塩化物）、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機物の塩や、酢酸塩、アルコラートなどの有機化合物の塩などを挙げるができるが、特に限定されるものではない。

【0057】

各原料としては、安価で容易に熱分解できる金属の硝酸塩であることが好ましい。各原料として、硝酸塩を用いれば、後続する仮焼成を還元雰囲気下で行うことができる。このため、酸化によって劣化するおそれのある発光体を製造する場合は、特に原料として金属の硝酸塩を用いることが好ましい。

【0058】

これらの原料の量は、製造する高輝度発光体の金属成分、すなわち、母体物質

および発光中心の各金属成分の構成原子比に相当する割合の量を用いる。

【0059】

これらの原料の金属化合物を金属イオン溶液とする溶媒としては、水系溶媒、例えば、水または水と水混和性溶媒、例えばエチルアルコールなどのアルコール系溶媒、アセトンなどのケトン系溶媒との混合物が用いられる。この際の全体の金属イオン濃度としては、特に限定されるものではないが、通常0.0001～10モル/Lの範囲内で選ばれる。

【0060】

上記溶媒としては、安全性、操作性、環境の面から、水を用いることが好ましい。例えば、希土類イオンは、発光中心としての機能を効率よく発揮するために、発光体中のアルカリ土類金属を均一に置換する必要がある。溶媒として水を使用すれば、希土類イオンはアルカリ土類イオンと分子レベルでの混合を十分に行うことができる。これにより、発光中心の添加や、格子欠陥が効率よく制御することができる。

【0061】

次に、このようにして得られる原料の金属イオン溶液の液性に、酸または塩基を添加して、酸性とする。これにより、金属イオン溶液は、膠質化、すなわちゾルゲル溶液となる。この金属イオン溶液は、酸性であればよいが、pH1以上7以下が好ましく、pH3以上6以下がより好ましい。金属イオン溶液の液性を酸性にすることにより、後続の焼成を1400℃程度の低温で行うことができる。

【0062】

また、BAMを製造する場合、原料の金属イオン溶液をpH6にすると、製造されるBAMの発光強度が特に高くなり、後述するフラックス剤を添加しなくても、純相のBAMを製造することができる。

【0063】

金属イオン溶液を酸性にするために添加する酸または塩基としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸などの無機酸や、酢酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸を用いることができ、塩基としては、例えば、アンモニア水などを用いることができる。添加する酸または塩基は、後続す

る焼成する温度よりも沸点が低いものを用いることが好ましい。これにより、焼成によって酸および塩基を発光体から除去することができる。

【0064】

また、金属イオン溶液のpHを調製する時に、アンモニア水を用いることは好ましい。アンモニア水は、容易に熱分解できるので、仮焼成物を洗浄しなくてもよい。その結果、製造工程を省略することができるので、製造時間を大幅に短縮できると共に、環境にも配慮した製造方法を提供できる。

【0065】

続いて、工程(b)では、工程(a)の酸性溶液を酸化雰囲気下、例えば、空气中で加熱して、仮焼成を行う。仮焼成を行う加熱温度および加熱時間は、原料の組成や焼成温度によっても異なるが、後続の本焼成の温度よりも低温、短時間行えばよい。具体的には、600℃以上の温度で、短時間行えばよい。例えば、600℃～1500℃で、数秒～1時間以内で仮焼成を行う。これにより、酸性溶液の溶媒を乾燥して除去できると共に、熱分解により高輝度発光体の微粒子(仮焼成物)を得ることができる。なお、仮焼成物の形状は、略球状である。

【0066】

続いて、工程(c)では、工程(b)の仮焼成によって得られ高輝度発光体の略球状粒子の仮焼成物を、粉碎した後、還元雰囲気下、例えば、アルゴン希釈4%水素気流中で加熱して、本焼成を行う。これにより、仮焼成物よりもさらに高輝度の発光体を得られる。本製造方法では、本焼成を行うことにより、発光体の結晶性が向上できるが、発光体の粒子が粗大化する傾向は見られなかった。

【0067】

本焼成の加熱温度および加熱時間は、原料の組成や加熱温度によっても異なるが、1400℃～1600℃の温度で、0.1～6時間程度行えばよい。ただし、高温で劣化しやすい発光体を製造する場合には、低温で行うことが好ましい。

【0068】

以上のようにして、略球状の微粒子の高輝度発光体を製造することができる。本製造方法によって得られる高輝度発光体の粒子径は、サブ μm ～数 μm に制御することができる。粒子径が小さければ、表面積が大きくなるので、発光効率が

高くなる。したがって、例えば、プラズマディスプレイにおける蛍光体層の発光強度を向上できる。これにより、一層高輝度のプラズマディスプレイを提供できる。さらに、粒子が小さくなると、充填密度が高くなり、蛍光体層の発光強度が高くなる上、蛍光体層の厚さを薄くすることができ、製造コストを削減できる。

【0069】

さらに、得られた高輝度発光体は、不純物を含まない単一相（純相）、すなわち、発光中心が母体物質の結晶に完全に固溶した相のみからなるものである。このため、発光体の結晶性が向上しており、従来よりも高輝度の発光体を得られる。発光体の結晶性が向上しているのは、発光中心である希土類金属や遷移金属が、母体物質に均一に取り込まれているためであると考えられる。それゆえ、粒子径が小さいにもかかわらず、高結晶性の発光体であるので、従来よりも高輝度の発光体を得ることができる。

【0070】

さらに、発光体の結晶性が向上しているために、結晶構造が安定であるので、例えば、熱劣化や真空紫外線劣化を低減することができる。

【0071】

このように、本製造方法によって得られる高輝度発光体は、結晶性が向上しており、特に、発光中心の分散性がよい。すなわち、発光体中の発光中心が母体物質に効率よく取り込まれている。これにより、この高輝度発光体は、発光輝度が高いばかりではなく、熱や真空紫外線などに対しても安定となる。その結果、従来よりも熱劣化やVUV劣化が低減することができる。

【0072】

なお、工程（a）では、微粒子の結晶性を高めるために、上記金属イオン溶液にフラック剤や増粘剤などの添加剤を添加してもよい。

【0073】

例えば、フラックス剤として、フッ化アルミニウム、ホウフッ化アンモニウム、ホウ酸などを、増粘剤として、PVAなどを添加してもよい。添加剤の添加量は、特に限定されるものではないが、 $0.001\text{mol}\%$ ～ $100\text{mol}\%$ 程度添加することができる。

【0074】

また、工程（a）では、金属イオン溶液を酸性にしているが、pH 8以上のアルカリ性になると、本焼成の加熱温度を1600℃以上の高温が必要になる場合がある。

【0075】

なお、金属イオン溶液の酸性～アルカリ性に調製すると、発光体の粒子径状を、板状、球状、ネットワーク状に制御することができる。

【0076】

また、工程（a）の酸性溶液に、酸性溶液中の金属イオンの分散を安定化させる分散安定化剤を添加してもよい。例えば、分散安定剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミドなどのジアルキルカルボン酸アミドを添加してもよい。これにより、焼成中にゾルゲル粒子が凝縮するのを防止でき、発光輝度が向上する場合がある。

【0077】

分散安定剤を添加することにより、ゾルゲル粒子をコーティングし、高温焼成中の結晶粒子の凝縮と粗大化を抑制し、1500℃で2時間の高温焼成後でも2ミクロン以下の微粒子が得られる。分散乳化剤として、特にジメチルホルムアミドの添加が有効である。また、分散安定剤を添加した際に、架橋反応を防ぐために、強く攪拌することが好ましい。

【0078】

そして、得られたゾルゲル乳化液を乾燥すると、略球状のゲル粒子粉末が得られる。ここでの乾燥は、できるだけ急速に行う方がよい。例えば、乾燥炉の設定温度を沸点より高い温度に設定し、急速に乾燥することのできる蒸発皿を用いることができる。その他にも、超音波乾燥法、スプレー乾燥法、等により乾燥してもよい。

【0079】

乾燥後、熱分解（仮焼成）することにより、略球状の発光体微粒子（仮焼成物）が得られる。なお、熱分解も、乾燥と同様、急速に行う方がよい。

【0080】

このように、乾燥と仮焼成とを分けて行うこともできるが、前述したように、乾燥と仮焼成とを同一の工程で行うこともできる。

【0081】

また、工程(c)では、酸素濃度が0.2ppm以下、水分が0.5ppm以下の雰囲気下で行われることが好ましい。これにより、熱劣化の原因となる高輝度発光体の酸化を防止することができる。

【0082】

本発明の高輝度発光体の製造方法は、後述の実施例のように、特にPDPの青色蛍光体層として利用できるBAMの製造に適している。BAMは、唯一上記青色蛍光体層として実用化されている。ところが、BAMの結晶中の発光中心Eu²⁺イオンの結合が弱いため、発光中心であるEu²⁺がEu³⁺へ酸化しやすいことが大きな原因となり、熱劣化やVUV劣化が大きいという問題点を有している。

【0083】

PDPでは、赤・緑・青の3色を併せてフルカラー表示を実現している。そのうちの1色でも劣化して発光輝度が低下すると、理想的な画像表示を実現できなくなる。

【0084】

一般に実用化されているBAMは、(Ba_{0.9}Eu_{0.1})MgAl₁₀O₁₇で示され、発光中心としてEu²⁺イオンを10%含んでいる。

【0085】

このため、本発明の製造方法によって製造されるBAMもEu²⁺イオンを10%含んでいればよいが、その含有量は特に限定されるものではない。なお、一般に、希土類金属は高価であるので、十分な発光輝度を確保できれば、希土類金属の含有量は少ない方がよい。これにより、安価な高輝度発光体を提供できる。

【0086】

一般に、粒子径が大きければ、粒子も成長していると考えられるため、発光輝度も高くなる。しかしながら、たとえ、粒子径が大きくても、発光体粒子の結晶性が悪ければ、粒子径に関係なく発光輝度も低くなる。例えば、BAMの場合、結晶中のBaとEuの置換が理想的に行われていなければ、Euが十分に発光で

きず、発光輝度が低くなる。さらに、熱劣化やVUV劣化も大きくなる。

【0087】

本発明の高輝度発光体は、結晶性が向上しているので、粒子径に関係なく発光輝度も高くなり、熱劣化およびVUV劣化も低減することができる。

【0088】

また、BAMの発光効率が悪いのは、BAMを構成する Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Eu^{2+} のうち、特に発光中心である Eu^{2+} の分散が悪いため発光に寄与することができないことが原因であると考えられる。すなわち、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 中のBaが、発光中心のEuにうまく置換されていないことが原因であると考えられる。

【0089】

また、BAMの熱劣化やVUV劣化が大きいのは、発光体の結晶構造に原因があると考えられる。すなわち、BAMでは、Euの結合が非常に弱いために劣化しやすいと推定される。BAMの結晶性が悪いと、発光中心イオンである Eu^{2+} イオンが、うまく置換されていないため、安定性が悪い上に、発光に寄与しにくいと考えられる。

【0090】

本発明の製造方法で得られた高輝度発光体の微粒子は、粒子径は2ミクロン以下と小さいため、高分解能ディスプレイの作製が容易である。また、真空紫外励起発光強度や安定性は従来法で得られた発光体より高く、PDPの応用に適している。

【0091】

なお、本発明の高輝度発光体から、PDP用蛍光体層を製造するためには、公知の方法にしたがって、上記の方法で製造された高輝度発光体に、バインダー樹脂を加えて塗料化し、基板に均一に塗布した後、空气中で熱処理してバインダーを熱分解することにより、蛍光体層を製造できる。この蛍光体層は、発光輝度が高いので、高輝度のPDPを製造することができる。

【0092】

以上のように、本発明の高輝度発光体は、例えば、プラズマディスプレイパネ

ルの蛍光体層に含まれる真空紫外線励起発光体として利用できる。すなわち、本発明の高輝度発光体の製造方法は、真空紫外線励起発光体の製造方法ということもできる。なお、上記高輝度発光体は、真空紫外線による励起だけではなく、応力励起、紫外線励起、プラズマ励起、電子線励起、電場励起などの各種発光体としても利用することができる。

【0093】

本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

【0094】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0095】

なお、以下の実施例では、熱劣化は塗布膜を空气中で500度30分熱処理後の発光強度の維持率で評価した。また、VUV劣化はプラズマ照射加速試験管で、22時間照射後の発光強度の維持率で評価した。

【0096】

〔実施例1〕BaMgAl₁₀O₁₇:Euの製造

まず、原料として、トリイソプロポキシアルミニウム0.5モル、バリウムの硝酸塩(Ba(NO₃)₂)0.045モル、マグネシウムの硝酸塩(Mg(NO₃)₂)0.05モル、ユウロピウムの硝酸塩(Eu(NO₃)₂)0.005モルを2Lの蒸留水に加え、金属イオン溶液とした。この金属イオン溶液を混合しながらアンモニア水(NH₃・H₂O)を添加して、pHを5.0とし、ゾル・ゲル溶液を形成した。次に、ゾル・ゲル溶液を、1100℃で熱処理して仮焼成した。続いて、得られた仮焼成物を粉碎し、還元雰囲気中に置いて、1500℃で2時間を本焼成することにより、略球状微粒子のBAM(平均粒子径は1.5ミクロン)を得た。

【0097】

一方、従来の固相反応法では10ミクロン以上の粒子径になっている。本発明の粒子径は従来の方法で得たものより遥かに小さいことがわかった。

【0098】

図2に、本実施例によって得られたBAMの結晶構造を示すXRDパターンを示す。これは、不純物相が全くない、非常に高い結晶性のBAMであった。固相法で得た比較例の結果と比べると、本発明の結晶性は固相反応法で得られたものより高いことが明らかとなった。

【0099】

このように、本実施例では粒子径が小さいにも関わらず、高結晶性のBAMが得られた。

【0100】

図1に真空紫外励起発光強度の比較を示した。図1に示すように、発光強度は固相反応法より高い発光体を得られた。

【0101】

〔実施例2〕

実施例1の金属イオン溶液に、フラックス剤として、硼フッ酸アンモニウム (NH_4BF_4) 0.005モルを加えて、アンモニア水を添加してpHを4.0とした以外は、実施例1の方法と同様の方法により、酸性条件下でBAMを製造した。その結果、平均粒子径が1.8 μm のBAMが得られた。

【0102】

〔実施例3〕

フラックス剤として、硼フッ酸アンモニウムの代わりにフッ化アルミニウムを加えた以外は、実施例2と同様の方法により、酸性条件下でBAMを製造した。その結果、平均粒子径が2.0 μm のBAMが得られた。

【0103】

〔実施例4〕

フラックス剤として、硼フッ酸アンモニウムの代わりにホウ酸を加え、仮焼成温度を900℃とした以外は、実施例2と同様の方法により、酸性条件下でBA

Mを製造した。その結果、平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ のBAMが得られた。

【0104】

実施例1～4で製造したBAMの発光輝度、熱劣化、およびVUV劣化を評価した結果を表1に示す。

【0105】

【表1】

試料	発光強度	熱劣化	VUV劣化
実施例1	120	65	45
実施例2	118	80	60
実施例3	114	70	55
実施例4	112	70	45
比較例	100	60	30

【0106】

【発明の効果】

以上のように、本発明の高輝度発光体の製造方法は、アルミン酸の原料であるアルミニウムアルコラートと、発光中心の原料である希土類金属および／または遷移金属の金属化合物とを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、上記酸性溶液を酸化条件下、 $600^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ に加熱して仮焼成を行う工程と、上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉碎し、還元条件下、上記仮焼成の加熱温度よりも高い温度に加熱して本焼成を行う工程とを含む構成である。

【0107】

それゆえ、特に、発光中心の金属を均一に分散させることができ、高輝度発光

体の結晶性を向上させることができる。これにより得られる高輝度発光体は、高輝度であるばかりではなく、熱劣化およびVUV劣化を低減することができる。このため、本発明の高輝度発光体は、例えば、PDPの蛍光体層として好適に利用することのできる、真空紫外線励起発光体として提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

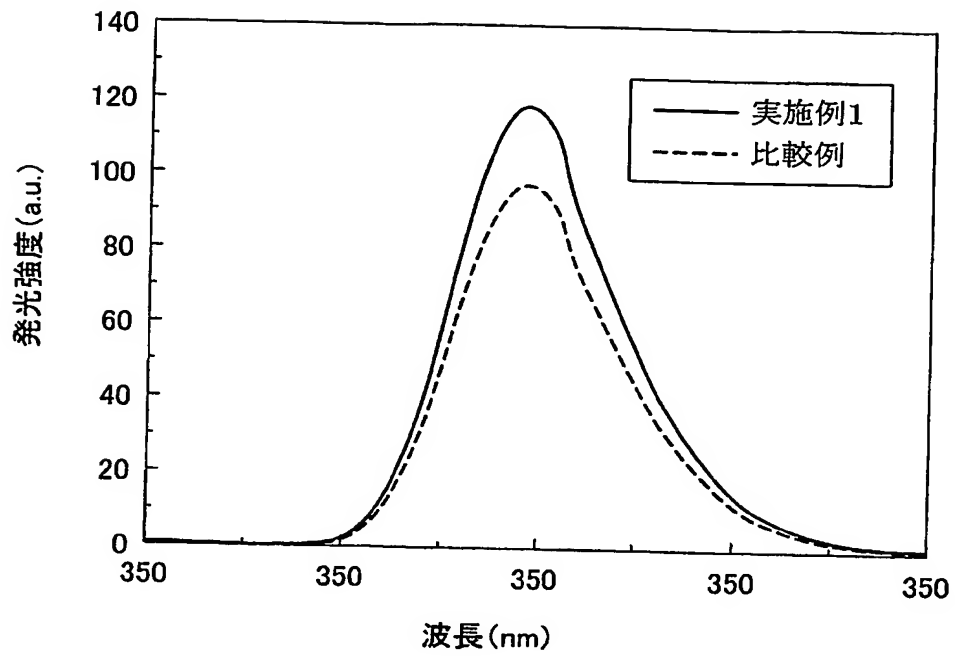
実施例 1 および比較例により製造されたBAMの発光輝度および発光スペクトルを示すグラフである。

【図 2】

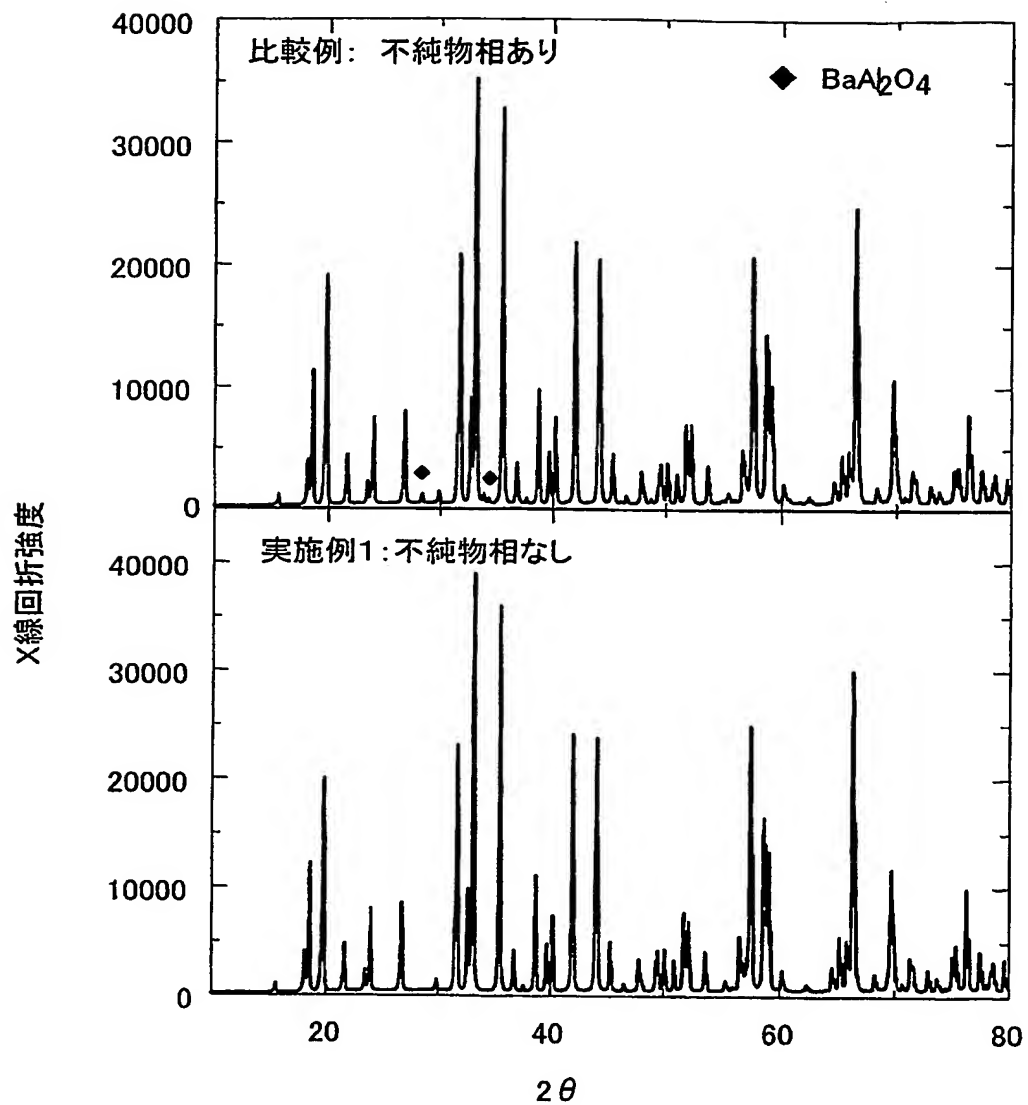
実施例 1 および比較例により製造されたBAMのXRDパターンを示した図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶性が向上した高輝度発光体微粒子の製造方法およびそれによって得られた高輝度発光体を提供する。

【解決手段】 高輝度発光体として、例えば、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BAM) を製造する場合に、アルミニウムアルコラートと、バリウム、マグネシウム、およびユーロピウムの水溶性化合物とを含む水溶液に酸を添加して酸性溶液とした後、 900°C 程度で加熱して短時間仮焼成を行い、続いて、仮焼成物を仮焼成の温度よりも高い 1400°C 以上で本焼成を行う。これにより、純相でしかも結晶性が向上された球状微粒子のBAMを製造することができる。このため、得られたBAMは、結晶性が向上しているので、熱劣化およびVUV劣化を低減することができる。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 FP15011518
【提出日】 平成16年 1月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003- 11518
【補正をする者】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【補正をする者】
【識別番号】 000207089
【氏名又は名称】 大電株式会社
【代理人】
【識別番号】 100080034
【弁理士】
【氏名又は名称】 原 謙三
【電話番号】 06-6351-4384
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術
総合研究所 九州センター内
【氏名】 徐 超男
【発明者】
【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術
総合研究所 九州センター内
【氏名】 西久保 桂子
【発明者】
【住所又は居所】 佐賀県三養基郡上峰町堤 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内
【氏名】 張 書秀
【発明者】
【住所又は居所】 佐賀県三養基郡上峰町堤 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内
【氏名】 尾畠 道夫
【発明者】
【住所又は居所】 佐賀県三養基郡上峰町堤 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内
【氏名】 丹野 裕明
【その他】 上記の特許出願の発明者 5 人中の 3 人「張 書秀」、「尾畠 道夫」および「丹野 裕明」の住所又は居所を「佐賀県三養基郡上峰町堤 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内」とすべきところ、「佐賀県三養基郡上峰町 2 1 0 0 - 1 9 大電株式会社内」と錯誤により誤記しました。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-011518
受付番号	50400015915
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 16 年 1 月 13 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

301021533

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関 1-3-1

【氏名又は名称】

独立行政法人産業技術総合研究所

【補正をする者】

【識別番号】

000207089

【住所又は居所】

福岡県久留米市南 2 丁目 15 番 1 号

【氏名又は名称】

大電株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100080034

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和
南森町ビル 原謙三国際特許事務所

【氏名又は名称】

原 謙三

特願 2003-011518

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏名

独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2003-011518

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号 [000207089]

1. 変更年月日 2003年 1月16日

[変更理由] 住所変更

住所 福岡県久留米市南2丁目15番1号
氏名 大電株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.